

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 083 670
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82100048.6

51

Int. Cl.³: C 10 G 1/06

22

Anmeldetag: 07.01.82

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.83 Patentblatt 83/29

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB IT NL

71

Anmelder: RUHRKOHLE AKTIENGESELLSCHAFT
Rellinghauser Strasse 1 Postfach 10 32 62
D-4300 Essen 1(DE)

72

Erfinder: Langhoff, Josef, Dr. rer.nat.
Kleinbergerhof 10
D-4220 Dinslaken(DE)

72

Erfinder: Wolowski, Eckard, Dr.-Ing.
Knappenstrasse 6
D-4330 Mülheim(DE)

72

Erfinder: Tamm, Hans-F., Dipl.-Ing.
Hohenzollernstrasse 18
D-4350 Recklinghausen(DE)

54

Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger Prozessabwässer.

57

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger Prozeßabwässer aus der Hydrierung von Kohle. Dazu werden die teersäurehaltigen Prozeßabwässer aus den verschiedenen Stufen der Destillation und Reinigung der festen, flüssigen und gasförmigen Hydrierprodukte zum Anmischen einer Slurry aus Wasser und Kohle bzw. aus Wasser und den festen Rückständen der Vakuumdestillation verwendet, die das Ausgangsmaterial für eine autotherme Vergasung unter Druck bei Temperaturen größer/gleich 1400 °C zur Erzeugung von Wasserstoff für den Hydrierprozeß darstellt. Die Endprodukte einer derartigen Vergasung nach der Konvertierung des primär erzeugten Synthesegases sind neben Wasserstoff und Kohlendioxid Schlacke und Prozeßabwässer, die mit geringem Aufwand neutralisiert und in das öffentliche Wassernetz abgegeben werden können.

EP 0 083 670 A1

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 083 670
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82100048.6

51

Int. Cl.³: C 10 G 1/06

22

Anmeldetag: 07.01.82

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.83 Patentblatt 83/29

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB IT NL

71

Anmelder: RUHRKOHLE AKTIENGESELLSCHAFT
Rellinghauser Strasse 1 Postfach 10 32 62
D-4300 Essen 1(DE)

72

Erfinder: Langhoff, Josef, Dr. rer.nat.
Kleinbergerhof 10
D-4220 Dinslaken(DE)

72

Erfinder: Wolowski, Eckard, Dr.-Ing.
Knappenstrasse 6
D-4330 Mülheim(DE)

72

Erfinder: Tamm, Hans-F., Dipl.-Ing.
Hohenzollernstrasse 18
D-4350 Recklinghausen(DE)

54

Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger Prozessabwässer.

57

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger Prozeßabwässer aus der Hydrierung von Kohle. Dazu werden die teersäurehaltigen Prozeßabwässer aus den verschiedenen Stufen der Destillation und Reinigung der festen, flüssigen und gasförmigen Hydrierprodukte zum Anmischen einer Slurry aus Wasser und Kohle bzw. aus Wasser und den festen Rückständen der Vakuumdestillation verwendet, die das Ausgangsmaterial für eine autotherme Vergasung unter Druck bei Temperaturen größer/gleich 1400 °C zur Erzeugung von Wasserstoff für den Hydrierprozeß darstellt. Die Endprodukte einer derartigen Vergasung nach der Konvertierung des primär erzeugten Synthesegases sind neben Wasserstoff und Kohlendioxid Schlacke und Prozeßabwässer, die mit geringem Aufwand neutralisiert und in das öffentliche Wassernetz abgegeben werden können.

EP 0 083 670 A1

Deshalb war es bisher erforderlich, die Prozeßabwässer nach Abtrennung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak einer Phenolgewinnungsanlage mit nachgeschalteter Abwasserbehandlung zuzuführen. Erst das
5 so gereinigte Abwasser kann mit einem geringen Restgehalt an Phenolen abgeleitet werden. Diese Art der Aufbereitung der Prozeßabwässer erfordert einen erheblichen apparativen und energetischen Aufwand, der um so größer wird, je größer die zu reinigende
10 Wassermenge ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Aufbereitung der Prozeßabwässer zu verbessern. Nach
15 der Erfindung wird das dadurch erreicht, daß die Prozeßabwässer einem Kohlenstoffvergasungsprozeß zugeführt werden. Bei der Kohlenstoffvergasung ist Wasser oder Dampf Prozeßmittel. Nach der Erfindung werden also die Abwässer dem Prozeßmittel Wasser
20 oder Dampf beigemischt und/oder als Substitut für Frischwasser und Frischdampf eingesetzt. Das ist insbesondere dann von Vorteil, wenn der Kohlenstoff in Form einer Kohleflüssigkeits-Suspension (Kohle/Wasser-Slurry) bzw. Hydrierrückständen in den Vergasungsreaktor gepumpt wird.
25

Die Kohlenstoffvergasungsanlage, der die Prozeßabwässer aus der Hydrierung zugeführt werden, steht vorzugsweise im Verbund mit der Hydrieranlage in
30 der die Prozeßabwässer angefallen sind. In diesem Verbund liefert die Vergasungsanlage den für die Hydrierung erforderlichen Wasserstoff. Nachfolgend ist ein Beispiel der Erfindung anhand eines Verfahrensschemas nach Figur 1 erläutert.

Im Ausführungsbeispiel ist eine Gasflammkohle aus dem Ruhrgebiet Einsatzgut für eine Kohleverflüssigungs-Anlage mit einem Durchsatz von 5 000 t (waf) Kohle/Tag.

- 5 In einem ersten Verfahrensschritt wird die Kohle aufbereitet, d.h. sie wird getrocknet und gemahlen.

Die so vorbehandelte Kohle wird in einem zweiten Verfahrensschritt¹ angemaischt. Zur Anmischung¹
10 der Kohle wird Öl aus dem Hydriervorgang rückgeführt, d.h. es wird mit im Kreislauf geführtem Öl angemaischt. Das bei der Anmischung¹ beigemengte Öl wird als Anreibeöl bezeichnet. Das Anreibeöl dient als Lösungsmittel, in dem es in der Lage ist, einge-
15 bundenen Wasserstoff an die Kohle abzugeben. Das führt zu beginnender Verflüssigung, die auch als Anhydrieren oder Quellen bezeichnet werden kann. Das Lösungsmittel erleichtert auch die eigentliche Hydrierung² der Kohle, die unter Zugabe von freiem Wasserstoff erfolgt. Dieser Wasserstoff stammt aus einer Vergasungsanlage, die nachfolgend noch erläutert wird. Der Hydrierstufe² sind verschiedene Abscheider nachgeordnet. In den Abscheidern werden die gasförmigen, flüssigen und feststoffhaltigen Phasen voneinander
20
25 getrennt.

Ein erster Abscheidungs Vorgang 3 findet durch Abkühlen und Quensen mit Frischwasser statt. Dabei trennt sich die gasförmige Phase ab und es scheiden sich
30 flüssige Produkte aus dem Gas aus. Ferner gehen die bei der Hydrierung² aus dem in der Kohle enthaltenen Sauerstoff entstandenen Teersäuren z.T. hier in die aus Quensch- und Reaktionswasser bestehende wässrige Phase über.

Neben der wässrigen Phase fallen bei der Abscheidung³ Flüssigprodukte, Gas und feststoffhaltiger Rückstand an. Das anfallende Gas wird teilweise als Kreislaufgas in die Hydrierung 2 zurückgeführt. Der übrige
5 Teil des anfallenden Gases wird einer Gaswäsche 4 zugeführt, aus der es in eine Tieftemperatur-Zerlegung 5 eintritt. In dieser Verfahrensstufe entstehen Heizgas, SNG, LPG und H₂. Der Wasserstoff wird gleichfalls der Hydrierung 2 zugeführt.

10

Die bei der Abscheidung 3 anfallenden Flüssigprodukte werden atmosphärisch unter Zugabe von Stripddampf destilliert. In der atmosphärischen Destillation 6 entsteht bei der Abkühlung wiederum eine Wasserphase,
15 die Teersäuren enthält. Hauptprodukt der atmosphärischen Destillation 6 sind jedoch Leichtöl und Mittelöl, die in einem Verfahrensschritt 7 einer hydrierenden Stabilisierung unterworfen werden. Neben diesen Produkten fällt Gas an, das über die Gaswäsche 4 in die Tieftem-
20 peratur-Zerlegung 5 gelangt. Das aus der Destillation 6 stammende Gas wird dabei in gleicher Weise wie das aus der Abscheidung 3 stammende Gas aufgearbeitet.

Schließlich fällt noch Lösungsmittel für die Anmaischung 1 in der atmosphärischen Destillation 6 an.
25

Der in der Quenschung 3 anfallende feststoffhaltige Rückstand wird in einer Vakuumdestillation 8 getoppt. Dabei entsteht einerseits Lösungsmittel für die An-
30 maischung 1 und andererseits ein Vakuumrückstand.

Der Vakuumrückstand aus der Destillation 8 wird in einer Rückstandsvergasung 9 nach dem Texaco-Ver-
gäsungsverfahren vergast. Der hochschmelzende Rück-
stand kann bis zu 50 % Feststoff enthalten. Mit der
5 Rückstandsvergasung 9 ist nach der Erfindung im
Unterschied zu einer sonst in Betracht kommenden
Abwasseraufbereitung durch Ammoniakgewinnung 10 mit
nachgeschalteter Phenolgewinnung 11, biologischer
Aufbereitung und Einleitung in öffentliche Gewässer
10 zugleich eine besondere gestrichelt dargestellte
Abwasserverwendung verbunden. Die Abwasserverwendung
in der Vergasung dient der Teersäurebeseitigung,
ohne den sonst nach nötigem erheblichem apparativem
und energetischem Aufwand der Reinigungsstufe.

15

Nach der Erfindung werden die in der Abscheidung
und Quenschung 3 und in der Destillation 6 anfallen-
den Porzeßabwässer wahlweise der Rückstandsvergasung 9
und/oder einer Kohlevergasung 12 mit vorgeschalteter
20 Suspensionsherstellung 13 zugeführt. Die Kohlevergasung
12 dient zur Erzeugung des für die Hydrierung 2 und
die stabilisierende Hydrierung 7 benötigten Wasser-
stoffes, der zusätzlich zu dem Wasserstoff aus dem
Kreislaufgas der Tieftemperatur-Zerlegung und der
25 Rückstandsvergasung ggfs. erforderlich ist. Die Ver-
gasung 12 ist wie die Rückstandsvergasung 9 eine
Vergasung nach dem Texaco-Verfahren. Es handelt sich
um eine autotherme Vergasung unter Druck. Bei dieser
Vergasung wird vorzerkleinertes Einsatzgut mit einer
30 Körnung unter 0,1 mm mit Wasser zu einem stabilen,
pumpfähigen Brei vermischt, der ca. 55 - 50 % Fest-
stoffe enthält.



Diese Suspension wird einem Brenner am Kopf des Reaktors zugeführt und senkrecht im Fallstrom im Reaktor unter erhöhtem Druck unter Anwesenheit von Dampf und Zuführung von Sauerstoff vergast.

5 Die Reaktion mit Sauerstoff ergibt Temperaturen von ca. 1400 °C. Die Asche fällt flüssig an. Es entsteht Synthesegas, das bei einem Kohlenstoffumsatz von ca. 95 % etwa folgende Gas-Analyse hat:

10	CO ₂	15 - 20 %
	CO	45 - 55 %
	H ₂	30 - 40 %
	CH ₄	ca. 1 %

15 Das Texaco-Verfahren ist wesentlich durch die Erzeugung der pumpfähigen Slurry gekennzeichnet, die einen Eintrag der Kohle bzw. Hydrierrückstände mit Hilfe einer Pumpe erlaubt.

20 Für die Herstellung der Slurry wäre an sich Frischwasser erforderlich, das nach der Erfindung durch das Abwasser aus der Abscheidung und der Quenschung 3 und der Destillation 6 ersetzt wird. Die durch das Abwasser zu ersetzende Frischwasser-Zuführung ist

25 bei der Suspensions-Herstellung 13 strichpunktiert dargestellt und entspricht der gleichfalls strichpunktiert dargestellten Wasserdampfzuführung bei der Rückstandsvergasung 9. Die Abwasserzuführung zur Rückstandsvergasung 9 und zur Suspensions-Herstellung

30 13 ist jeweils gestrichelt dargestellt.



Im einzelnen ergeben sich bei einem Durchsatz von 5 000 t Gasflammkohle/Tag entsprechend einer Stundenleistung von ca. 208 t/h in der Hydrierung ca. 63 t/h Wasser mit einem Teersäuregehalt von ca. 7,4 g/dm³. In der atmosphärischen Destillation fallen ca. 4,4 t/h Wasser mit einem Teersäuregehalt von ca. 1,58 g/dm³ an.

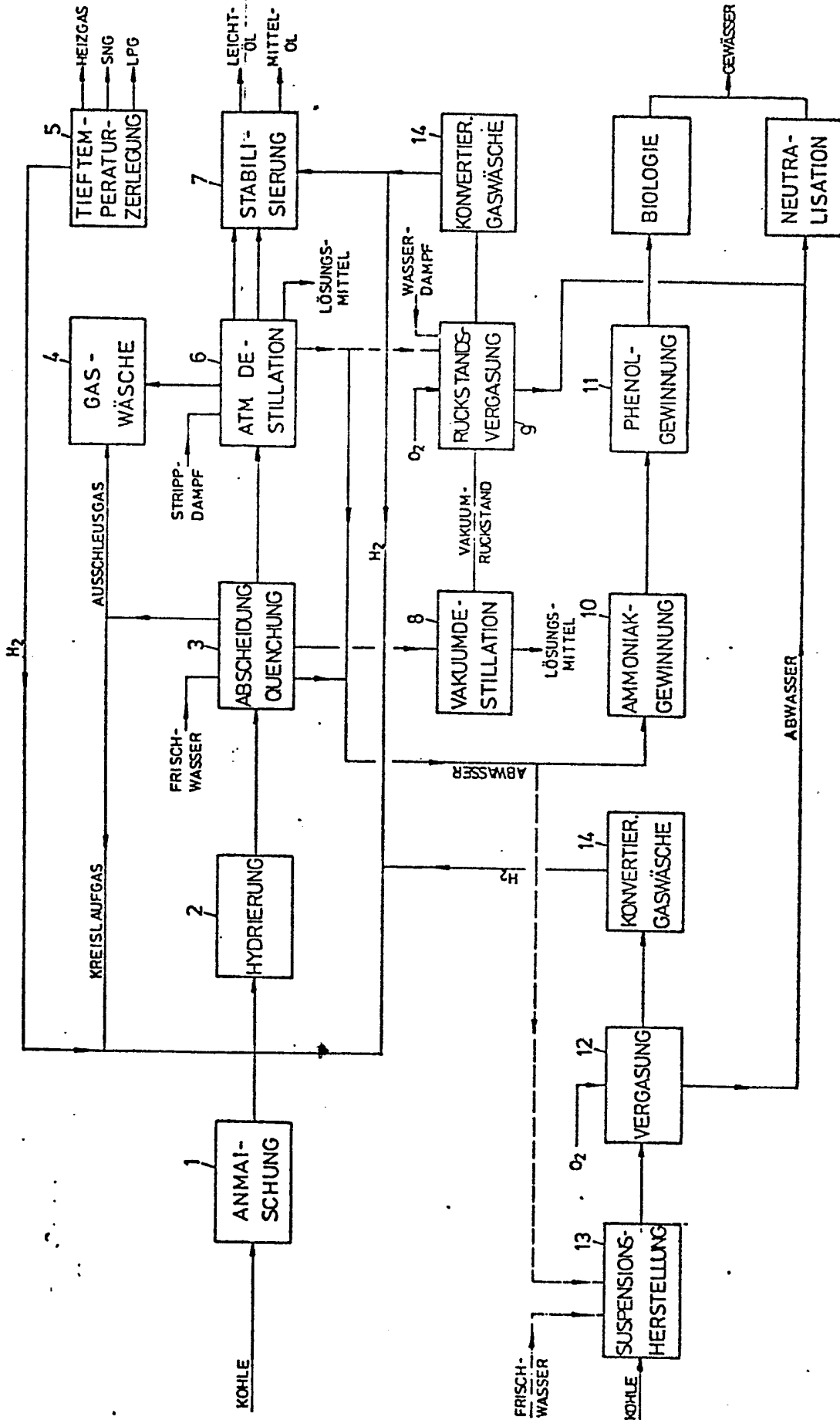
Die in der Vakuum-Destillation sich ergebende Rückstandsmenge beträgt ca. 74,2 t/h mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 %. Zur Vergasung dieser Rückstandsmenge ist eine Dampfzugabe von ca. 28,9 t/h notwendig. Es besteht ein Wasserstoff-Defizit, das durch die Vergasung von ca. 14,4 t/h Kohle gedeckt wird. Für die Anmischung dieser Kohlemenge ist der Einsatz von 9,6 t/h Wasser notwendig. Durch die Verwendung der oben aufgeführten Prozeßabwässer für die Vergasung verringert sich die in den Abwasseraufbereitungsstufen durchzusetzende Wassermenge von 67,4 t/h auf 28,9 t/h. Gleichzeitig verringert sich der für die Abwasserbeseitigung sonst erforderliche erhebliche apparative und energetische Aufwand entsprechend.

Der Wasserstoff wird aus dem Synthesegas jeweils unter nachgeschalteter Konvertierung und Gaswäsche 14 gewonnen und der Hydrierung 2 bzw. der Stabilisierung 7 zugeführt.

Aus der Vergasung fällt lediglich Abwasser an, das unter geringfügiger Neutralisation in öffentliche Gewässer eingeleitet werden kann.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger
Prozeßabwässer aus der Hydrierung von Kohle,
dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer
5 einem Kohlenstoffvergasungsprozeß zugeführt
werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Abwässer zur Aufbereitung
10 einer pumpfähigen Kohle/Flüssigkeits-Suspen-
sion verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß aus dem entstandenen
15 Gas unter Konvertierung Wasserstoff für
die Hydrierung gewonnen wird.



FIGUR 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0083670

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 0048

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X, Y	AU-B- 466 181 (TEXACO DEVELOPMENT) *Seite 16, Zeile 18 - Seite 17, Zeile 13; Seite 18, Zeile 26 - Seite 19, Zeile 14; Seite 20, Zeilen 3-17; Beispiel II; Figur 2; Ansprüche 1,5*	1-3	C 10 G 1/06
Y	--- US-A-4 211 540 (DAVID NETZER) *Insgesamt*	1-3	
A	--- US-A-3 617 471 (WARREN SCHLINGER et al.) *Spalte 3, Zeilen 17-35; Spalte 5, Zeile 71 - Spalte 6, Zeile 6; Anspruch 4*	1	
A	--- FR-A- 852 043 (INT. HYDROGENATION PATENTS COMP.) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 10 G 1/00 C 10 J 3/00 C 07 C 1/00 C 02 F 11/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-09-1982	
		Prüfer HOFER H. R. P.	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			